

МОДЕЛИРОВАНИЕ ИОНООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ В РАСТВОРАХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

А.П. Платонов, С.Г. Ковчур

Разными авторами предложен ряд моделей, на основании сведений о поведении которых делались попытки предсказать поведение фазы ионита. В качестве моделей использовались: низкомолекулярные неорганические электролиты, низкомолекулярные органические электролиты, слабо сшитые органические полиэлектролиты той же химической природы, что и изучаемый ионит /1/. Аналогия между электролитами и ионитами не является полной. Слабо сшитые органические полиэлектролиты характеризуются ограниченным набуханием. Например, концентрации максимально набухшего 1 % ионита равны (в моляльностях): 0,527 (H⁺-форма); 0,760 (OH⁻-форма); 0,595 (SO²⁻₄-форма); 0,868 (Br⁻-форма); 0,641 (Si²⁺-форма). Рассчитанные для таких форм термодинамические функции и коэффициенты активности имеют недостаточно определенный физический смысл. Однако, применение ионита с 1 % дивинилбензола в качестве ионита сравнения диктовалось экспериментальной необходимостью, поскольку такой ионит является наименее сетчатым ионитом, для которого можно получить достоверные экспериментальные данные.

В настоящей работе в качестве веществ, моделирующих процесс ионного обмена, используются полиэлектролиты с нулевой степенью сшивки: полистиролсульфонаты (химический аналог сильноосновных катионитов) и соли поливинилбензилтриметиламмония (химический аналог сильноосновных анионитов). Использование полиэлектролитов в качестве модели имеет следующие преимущества:

1) отсутствие сшивки позволяет проследить влияние отдельных факторов на энергетическое состояние резинатов в ионите, что дает возможность предсказать поведение фазы ионита;

2) полиэлектролиты можно использовать в качестве ионитов сравнения вместо ионитов с 1 % дивинилбензола, поскольку в таких растворах можно пренебречь взаимодействием между полимерными цепями (полиэлектролиты набухают практически неограниченно).

Сравнительное исследование ионообменных равновесий между растворами полиэлектролитов и низкомолекулярных электролитов на ионитах дает большую информацию о взаимодействии между противоионами и полиионом. Это связано с тем, что разница избирательности обмена связана с коэффициентами активности обменивающихся ионов в водной фазе. Действительно, кажущиеся константы обмена ионов 1 и 2 из растворов низкомолекулярных электролитов \bar{K}_s^r и полиэлектролитов \bar{K}_p^r на некотором ионите должны быть равны между собой. Из условия их равенства получаем для каждого состава фазы ионита:

$$\frac{a_1^{1/z_1}}{a_2^{1/z_2}} = \frac{a_{1,P}^{1/z_1}}{a_{2,P}^{1/z_2}} \quad (1)$$

При принятом выборе стандартных состояний термодинамическая константа обмена ионов между полиэлектролитом и низкомолекулярным электролитом равна

1, а кажущаяся константа \tilde{K}_S^P равна отношению коэффициентов активности полиэлектролитов:

$$\tilde{K}_S^P = \frac{C_{1,P}^{1/z_1} \cdot a_2^{1/z_2}}{C_{2,P}^{1/z_2} \cdot a_1^{1/z_1}} = \frac{\gamma_{1,P}^{1/z_1}}{\gamma_{2,P}^{1/z_2}} \quad (2)$$

С другой стороны

$$\tilde{K}_S^P = \frac{\tilde{K}_P^r}{\tilde{K}_S^r} = \frac{\gamma_{1,P}^{1/z_1}}{\gamma_{2,P}^{1/z_2}} \quad (3)$$

где \tilde{K}_P^r – кажущаяся константа обмена между ионитом и раствором полиэлектролита; \tilde{K}_S^r – кажущаяся константа обмена между ионитом и раствором низкомолекулярного электролита; \tilde{K}_S^P – кажущаяся константа обмена ионов между полиэлектролитом и низкомолекулярным электролитом; γ – коэффициент активности полиэлектролита.

В качестве объектов исследования выбраны: сульфостирольные иониты КРС, полистиролсульфо кислота (НР), сильноосновные аниониты АРА, хлорид поливинилбензилтриметиламмония (СІР).

На рис. 1 представлены зависимости

$$\tilde{K}_S^P = \frac{\gamma_{НР}}{\gamma_{CaP_2}^{1/2}} = \frac{\gamma_{NaP}}{\gamma_{CaP_2}^{1/2}} = \frac{\gamma_{KP}}{\gamma_{CaP_2}^{1/2}} \quad (4)$$

от соотношения содержания противоионов при различных постоянных суммарных весовых нормальностях.

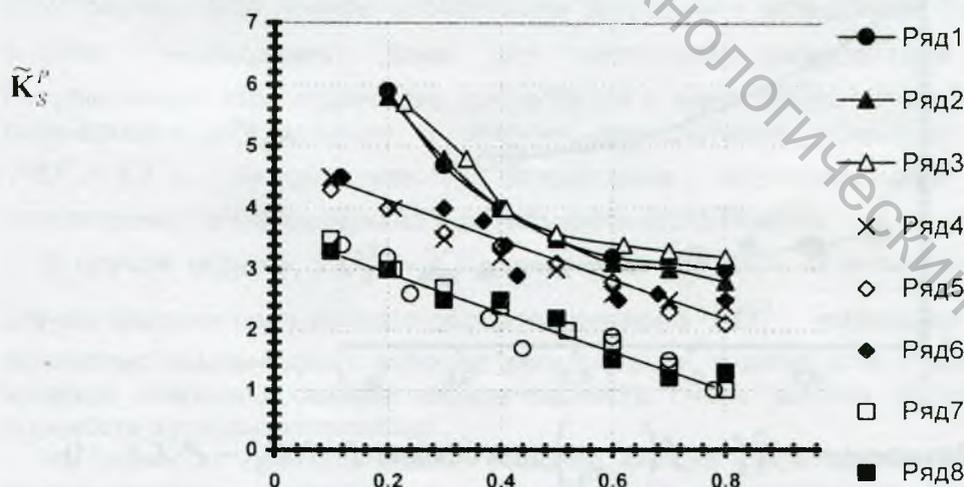


Рисунок 1 - Зависимость $\tilde{K}_S^P = f(x_{Ca^{2+}})$, (ряд 1, 4, 9) обмен $Ca^{2+}-H^+$; (ряд 2, 5, 7) обмен $Ca^{2+}-Na^+$; (ряд 3, 6, 8) обмен $Ca^{2+}-K^+$; 1,2,3 – N = 0,025; 4,5,6 – N = 0,05; 7,8,9 – N = 0,1

Зависимость $\tilde{K}_S^P = f(x_{Ca^{2+}})$ почти одинакова для обмена различных одновалентных катионов. Величина \tilde{K}_S^P растет с разбавлением раствора.

Причиной высоких значений \tilde{K}_S^P не является энергетическое взаимодействие между ионами. Это доказано изменением тепловых эффектов обмена $Ca^{2+} - H^+ (Na^+, K^+)$ из растворов хлоридов и полистиролсульфонатов. В обоих случаях тепловой эффект полного обмена не превышает 0,4 кДж/моль, т.е. энтальпия обменов $Ca^{2+} - H^+$, $Ca^{2+} - Na^+$, $Ca^{2+} - K^+$ близка к нулю, а смеси НР и CaP_2 , NaP и CaP_2 , KP и CaP_2 близки к атермальным. Следовательно, термодинамические свойства в такой смеси определяются энтропийным членом:

$$T\Delta S = T\Delta S_{уд.} + T\Delta S_{вз.} \quad (5)$$

Величина $T\Delta S_{уд.}$ учитывает изменение энтропии вследствие изменения состава, а $T\Delta S_{вз.}$ связана со всей совокупностью взаимодействий в системе $HP(NaP, KP) - CaP_2$. Обмен $HP(NaP, KP) - CaP_2$ проходит с увеличением энтропии, поскольку возрастает вклад глобулярной формы молекулы полиэлектролита. Поэтому первые порции двухвалентного катиона оказывают значительно большее влияние на структуру полимерной цепи, чем последующие. Независимость функций $\tilde{K}_S^P = f(x_{Ca^{2+}})$ от вида одновалентного катиона не является неожиданной, так как свободные энергии и энтальпии процессов обмена между одновалентными катионами в разбавленных растворах полиэлектролитов оказались близкими к нулю [1].

Для обмена анионов $NO_3^- - Cl^-$, $SO_4^{2-} - Cl^-$, $PO_4^{3-} - Cl^-$ из растворов солей поливинилбензилтриметиламмония характерны следующие закономерности. Величина \tilde{K}_S^P для обмена $NO_3^- - Cl^-$ отличается от 1 (рис. 2).

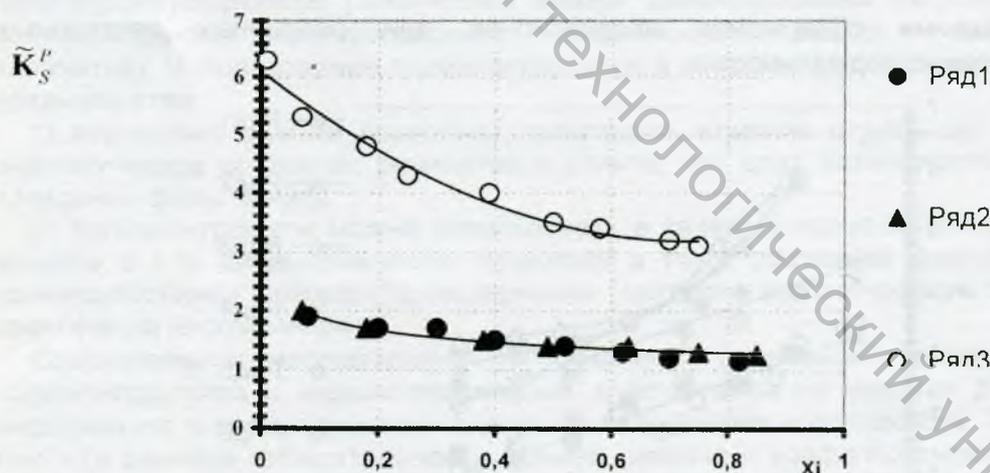


Рисунок 2 - Зависимость $\tilde{K}_S^P = f(x_{NO_3^-})$ для обмена $P^+NO_3^- - P^+Cl^-$ (1);

$\tilde{K}_S^P = f(x_{SO_4^{2-}})$ для обмена $P_2^+SO_4^{2-} - P^+Cl^-$ (2); $\tilde{K}_S^P = f(x_{PO_4^{3-}})$ для обмена

$P_3^+PO_4^{3-} - P^+Cl^-$ (3); $N = 0,025$ экв/л

Причиной является некулоновское взаимодействие, приводящее к образованию ионной пары даже в ионитах с нулевой степенью сшивки. Подтверждением этого является несферичность иона бензилтриметиламмония, в результате чего анион может приближаться к центру заряда фиксированной группы ближе расстояния ее

формального радиуса. Видимо, поляризационное взаимодействие является основной причиной отличия \tilde{K}_S^P от 1. Энергия поляризационного взаимодействия $Cl^- - P$ и $NO_3^- - P$, рассчитанная по формуле Райхенберга [2]:

$$\Delta G_p = \frac{166}{r} \cdot \left(\frac{a_x^+ + a_r^-}{r^3} + \frac{4a_x^+ + a_r^-}{r^6} \right) \left(1 - \frac{4a_x^+ + a_r^-}{r^6} \right) \quad (6)$$

(a – поляризуемость)

равна: 61 кДж/моль ($Cl^- - P$), 58,4 кДж/моль ($NO_3^- - P$), т.е.

$$\Delta G_p Cl^- - NO_3^- = -2,6 \text{ кДж/моль.}$$

Свободная энергия обмена $Cl^- - NO_3^-$ в полиэлектrolите:

$$\Delta G = -RT \ln \frac{\gamma_{NO_3^-} \cdot x_{NO_3^-}}{\gamma_{Cl^-} \cdot x_{Cl^-}} = -3,4 \text{ кДж/моль при } x_{NO_3^-} = 1, \quad (7)$$

т.е. ΔG и ΔG_p близки по величине.

В случае обмена $SO_4^{2-} - Cl^-$ довольно высокая поляризуемость $a_{SO_4^{2-}} = +5,83 \text{ \AA}^0$ не может иметь существенное значение для увеличения избирательности. Ион SO_4^{2-} имеет большую плотность заряда, чем ион Cl^- , но небольшой двухвалентный ион сильно гидратирован: $\Delta G_h = 1040$ кДж/моль. В этом случае пара-ионное образование затруднено вследствие большой затраты энергии, необходимой даже для частичной дегидратации иона SO_4^{2-} . Некулоновское взаимодействие проявляется в значительной степени, когда энергия пара-ионного образования и энергия дегидратации примерно равны (обмен $NO_3^- - Cl^-$). Следовательно, возрастание гидрофильности иона SO_4^{2-} ответственно за невысокую избирательность этого обмена.

В случае обмена $PO_4^{3-} - Cl^-$ величина \tilde{K}_S^P сильно отличается от 1. В этом случае энергия пара-ионного образования иона PO_4^{3-} , имеющего высокий заряд, полностью компенсирует энергию дегидратации и даже для обмена на ионите с нулевой степенью сшивки избирательность очень высока вследствие высокой плотности заряда противоиона.

На примере перечисленных обменов можно проследить некоторые общие закономерности, характерные для обменов в растворах полиэлектrolитов.

Величина \tilde{K}_S^P сильно зависит от концентрации раствора. Причина заключается в следующем: при увеличении концентрации раствора увеличивается число ионов каждого вида, вследствие чего специфичность взаимодействия в растворах полиэлектrolитов не проявляется. При уменьшении концентрации различие в силе взаимодействия разнотипных противоионов проявляется в полную меру. Это опровергает предположение Даймонда о том, что обычное ионное парообразование не может быть определяющим фактором в анионообменном процессе. Согласно этой теории селективность ионного обмена даже в ионитах с 0,5 % дивинилбензола

можно объяснить различием структуры воды в фазе раствора и в ионите. Однако, $\bar{K}_S^P \gg 1$, т.е. нарушение структуры воды в фазе ионита по сравнению с фазой раствора не может быть фактором, определяющим избирательность. Влияние структуры воды на избирательность поглощения может сказываться при увеличении степени сшивки или при возрастании концентрации полиэлектролита. Изменение структуры воды нужно рассматривать как следствие процесса ионного обмена.

Сравнение энергий свободного обмена для 1 % ионитов и полиэлектролитов (кДж/моль):

$SO_4^{2-} - Cl^-$		$PO_4^{3-} - Cl^-$		$Ca^{2+} - H^+$	
$\Delta G_i(1\%)$	ΔG_p	$\Delta G_i(1\%)$	ΔG_p	$\Delta G_i(1\%)$	ΔG_p
-4,4	-4,3	-4,8	-3,3	-4,3	-4,8

указывает на то, что основным фактором, определяющим энергетическое состояние резинатов в фазе ионита является энергия пара-ионного образования частично дегидратированных противоионов. Энергетическая неравноценность обменных мест, влияние изменения структуры растворителя, как и влияние степени сшивки, начинает проявляться в ионитах с 10-12 % дивинилбензола.

Список использованных источников

1. Платонов А.П. Исследование осмотических и ионообменных свойств растворов полиэлектролитов: Автореф. дис. канд. хим. наук: 02.00.04/ Ин-т общ. и неорг. химии. – Минск, 1980. – 19 с.
2. Райхенберг Д. Ионный обмен. – М: Химия, 1968. – 324 с.

SUMMARY

Parallel investigation of ion exchanges $Ca^{2+} - H^+$, $Ca^{2+} - Na^+$, $Ca^{2+} - K^+$, $NO_3^- - Cl^-$, $SO_4^{2-} - Cl^-$, $PO_4^{3-} - Cl^-$ in the aqueous solutions of polyelectrolytes (polystyrenesulfonates and polybenzyltrimethylammonium salts) has been carried out. The constant of balance and the activity coefficients ratio of polyelectrolytes were calculated.